

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

PCT/JP2004/003935

23. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

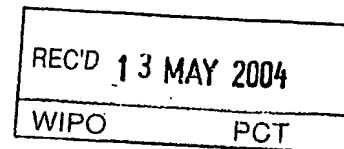
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-080072
[ST. 10/C]: [JP2003-080072]

出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社

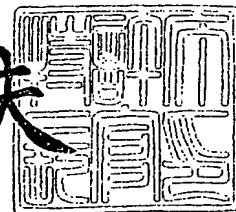


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3034365

【書類名】 特許願

【整理番号】 NKD1743

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3-26-8 日本化薬株式会社 機能
化学品開発研究所内

【氏名】 北山 弘和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3-26-8 日本化薬株式会社 機能
化学品開発研究所内

【氏名】 難波 晋一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3-26-8 日本化薬株式会社 機能
化学品開発研究所内

【氏名】 藤井 隆文

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

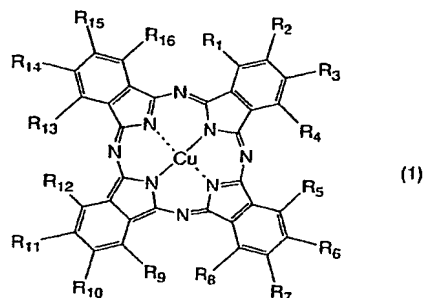
【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素混合物、インク、インクセット、このインク又はインクセットを用いたインクジェット記録方法、着色体及び製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) で表される色素の混合物

【化 1】

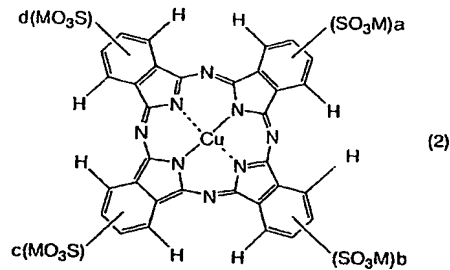


〔式中、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} は各々独立して無置換スルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$)、スルホン基 ($-\text{SO}_3\text{M}$) 又は水素原子を表わす。但し、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち少なくとも1つは無置換スルファモイル基である。又、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{16} は水素原子を、 M はプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンをそれぞれ示す。〕

【請求項 2】 R_2 と R_3 、 R_6 と R_7 、 R_{10} と R_{11} 、 R_{14} と R_{15} の各組み合わせにおいて、それぞれ的一方が水素原子であり、もう一方が無置換スルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) 又はスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{M}$) であり、かつ R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち、少なくとも1つは無置換スルファモイル基である請求項 1 に記載の色素混合物

【請求項 3】 下記式 (2) で表される化合物又はその塩に塩素化剤を反応させ、スルホン基をクロロスルホン基に置換し、アミノ化剤を反応させて得られたものである式 (1) で表わされる請求項 1 又は請求項 2 に記載の色素混合物

【化 2】



〔式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。a、b、c、dは0又は1で、その和は1～4の整数である。〕

【請求項4】式(2)が、4-スルホフタル酸又は4-スルホフタル酸と(無水)フタル酸、尿素、銅化合物を反応させることにより得られた化合物である請求項3に記載の色素混合物

【請求項5】色素成分として請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の色素混合物を含むことを特徴とするインク

【請求項6】水溶性有機溶剤を含有する請求項5に記載のインク

【請求項7】インクジェット記録用である請求項5又は請求項6に記載のインク

【請求項8】色素濃度の異なる2種以上のシアンインクを用いるインクジェットプリンタにおいて、少なくとも1種は請求項5から請求項7のいずれか一項に記載のインクを用いることを特徴とするインクセット

【請求項9】色素濃度の異なる2種以上のシアンインクを用いるインクジェットプリンタにおいて、色素濃度の最も低いインクに請求項5から請求項7のいずれか一項に記載のインクを用いることを特徴とするインクセット

【請求項10】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、請求項5から請求項9のいずれか一項に記載のインク又はインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法

【請求項11】被記録材が情報伝達用シートである請求項10に記載のインクジェット記録方法

【請求項12】情報伝達用シートが表面処理されたシートであって、支持体上に

白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有するシートである請求項 11 に記載のインクジェット記録方法

【請求項 13】 請求項 5 から請求項 9 のいずれか一項に記載のインク又はインクセットを含有する容器

【請求項 14】 請求項 13 に記載の容器を有するインクジェットプリンタ

【請求項 15】 請求項 5 から請求項 9 のいずれか一項に記載のインク又はインクセットを用いて着色された着色体

【請求項 16】 4-スルホフタル酸又は 4-スルホフタル酸と(無水)フタル酸、尿素、銅化合物を反応させることにより得られる前記式(2)の化合物又はその塩に塩素化剤を反応させ、スルホン基をクロロスルホン基に置換し、アミノ化剤を反応させることを特徴とする、前記式(1)で表わされる色素の混合物の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、色素混合物、インク、インクセット、このインク又はインクセットを用いたインクジェット記録方法、着色体及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品において、カラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法による3原色の染料や顔料が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニユアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式等がある。また、インクジェット記録に適したインクの例としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（熔融型）インク等が挙げられる。

【0004】

このようなインクジェット記録に適したインクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して強いこと、水や薬品に対する耐久性に優れていること、被記録材に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、更には、安価に入手できることが要求されている。特に、良好なシアンの色相を有し、耐光性（光に対する耐久性）、耐オゾン性（オゾンガスに対する耐久性）及び耐湿性（高湿度下における耐久性）に優れるシアン色素が強く望まれている。

【0005】

インクジェット記録に適したインクに用いられる水溶性シアン色素の骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン系色素としては、以下のA～Hで分類されるフタロシアニン誘導体がある。

【0006】

A: Direct Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 249又はReactive Blue 71等のフタロシアニン系色素

〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$: $m=1\sim 4$ の混合物〕

【0007】

B：特許文献1～3等に記載のフタロシアニン系色素

〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$: $m+n=1\sim 4$ の混合物〕

【0008】

C：特許文献4等に記載のフタロシアニン系色素

〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim 4$ の数〕

【0009】

D：特許文献5等に記載のフタロシアニン系色素

〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $m+n=0\sim 4$ の数、且つ、 $m\neq 0$ 〕

【0010】

E：特許文献6等に記載のフタロシアニン系色素

〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_l(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $l+m+n=0\sim 4$ の数〕

【0011】

F：特許文献7等に記載のフタロシアニン系色素

〔例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$: $n=1\sim 5$ の数〕

【0012】

G：特許文献8、9等に記載のフタロシアニン系色素

〔置換基の置換位置を制御したフタロシアニン化合物、 β -一位に置換型が導入されたフタロシアニン系色素〕

【0013】

H：特許文献10等に記載のピリジン環を有するフタロシアニン系色素

【0014】

現在一般に広く用いられ、Direct Blue 86又はDirect Blue 199に代表されるフタロシアニン系色素については、一般に知られて

いるマゼンタ色素やイエロー色素に比べ耐光性に優れるという特徴がある。フタロシアニン系色素は酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクとしては余り好ましくない。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが好ましい。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

【0 0 1 5】

さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

【0 0 1 6】

一方、トリフェニルメタン系については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性において非常に劣る。

【0 0 1 7】

今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に、良好な色相を有し、耐光性および環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）耐性に優れ、安価な色素及びインクがますます強く望まれてくる。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン系色素）及びシアンインクを開発することは難しい。これまで、活性ガス耐性を付与したフタロシアニン系色素は、特許文献 3、8～11 等の開示されているが、色相、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性等すべての品質を満足させ、更には安価に製造可能なシアン色素及びシアンインクはいまだ得られていない。よってまだ市場の要求を十分に満足させるには至っていない。

【0 0 1 8】

【特許文献 1】

特開昭 6 2 - 1 9 0 2 7 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 7 - 1 3 8 5 1 1 号公報

【特許文献3】

特開 2002-105349号公報

【特許文献4】

特開平 5-171085号公報

【特許文献5】

特開平 10-140063号公報

【特許文献6】

特表平 11-515048号公報

【特許文献7】

特開昭 59-22967号公報

【特許文献8】

特開 2000-303009号公報

【特許文献9】

特開 2002-249677号公報

【特許文献10】

特開 2003-34758号公報

【特許文献11】

特開 2002-80762号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、シアンインクとして良好な色相を有し、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性に優れた色素、インクジェットに適したインク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0020】

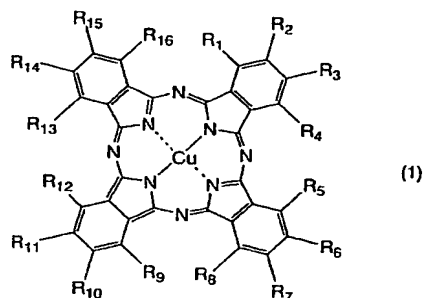
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、良好な色相と耐光性及び耐オゾン性の高いフタロシアニン系色素類を詳細に検討したところ、特定のフタロシアニン系色素の混合物を用いた化合物をインク用の色素として用いることにより、上記課題を解決できることを見出

し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

(1) 下記式 (1) で表される色素の混合物、

【化 3】

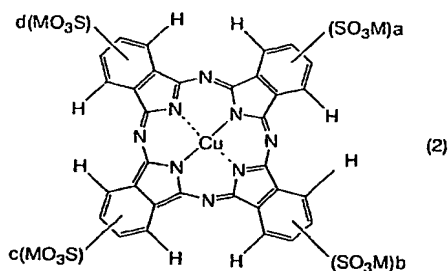


〔式中、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} は各々独立して無置換スルファモイル基 ($-SO_2NH_2$)、スルホン基 ($-SO_3M$) 又は水素原子を表わす。但し、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち少なくとも1つは無置換スルファモイル基である。又、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{16} は水素原子を、 M はプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンをそれぞれ示す。〕

(2) R_2 と R_3 、 R_6 と R_7 、 R_{10} と R_{11} 、 R_{14} と R_{15} の各組み合わせにおいて、それぞれの一方が水素原子であり、もう一方が無置換スルファモイル基 ($-SO_2NH_2$) 又はスルホン基 ($-SO_3M$) であり、かつ R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち、少なくとも1つは無置換スルファモイル基である (1) に記載の色素混合物、

(3) 下記式 (2) で表される化合物又はその塩に塩素化剤を反応させ、スルホン基をクロロスルホン基に置換し、アミノ化剤を反応させて得られたものである式 (1) で表わされる (1) 又は (2) に記載の色素混合物、

【化 4】



〔式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。a、b、c、dは0又は1で、その和は1～4の整数である。〕

(4) 式(2)が、4-スルホフタル酸又は4-スルホフタル酸と(無水)フタル酸、尿素、銅化合物を反応させることにより得られた化合物である(3)に記載の色素混合物、

(5) 色素成分として(1)から(4)のいずれか一項に記載の色素混合物を含むことを特徴とするインク、

(6) 水溶性有機溶剤を含有する(5)に記載のインク、

(7) インクジェット記録用である(5)又は(6)に記載のインク、

(8) 色素濃度の異なる2種以上のシアンインクを用いるインクジェットプリンタにおいて、少なくとも1種は(5)から(7)のいずれか一項に記載のインクを用いることを特徴とするインクセット、

(9) 色素濃度の異なる2種以上のシアンインクを用いるインクジェットプリンタにおいて、色素濃度の最も低いインクに(5)から(7)のいずれか一項に記載のインクを用いることを特徴とするインクセット、

(10) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、(5)から(9)のいずれか一項に記載のインク又はインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法、

(11) 被記録材が情報伝達用シートである(10)に記載のインクジェット記録方法、

(12) 情報伝達用シートが表面処理されたシートであって、支持体上に白色無

機顔料粒子を含有するインク受像層を有するシートである (11) に記載のインクジェット記録方法、

(13) (5) から (9) のいずれか一項に記載のインク又はインクセットを含有する容器、

(14) (13) に記載の容器を有するインクジェットプリンタ

(15) (5) から (9) のいずれか一項に記載のインク又はインクセットを用いて着色された着色体、

(16) 4-スルホフタル酸又は4-スルホフタル酸と(無水)フタル酸、尿素、銅化合物を反応させることにより得られる前記式(2)の化合物又はその塩に塩素化剤を反応させ、スルホン基をクロロスルホン基に置換し、アミノ化剤を反応させることを特徴とする、前記式(1)で表わされる色素の混合物の製造方法、に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録に適したインクは、前記式(1)の色素の混合物を含有することを特徴とする。本発明は特許文献8で報告された化合物を原料に用いて、スルホン基をクロロスルホン基に変換した後、アミノ化剤を反応させた色素の混合物を用いたインクが、極めてオゾンガスに対して耐性が優れることを見出した。

【0022】

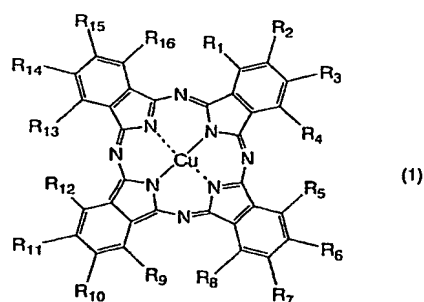
本発明のシアンインクは前記式(1)で表される色素の混合物を含有し、シアン色として主にインクジェット記録用のインクとして使用される。

【0023】

一般的にフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避免的に、下記式(1)における $R_1 \sim R_{16}$ の置換位置($R_1 \sim R_{16}$ が結合しているベンゼン核上の位置を各々1位~16位と定義する)異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別することなく同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

【0024】

【化5】



【0025】

置換位置が異なるフタロシアニン誘導体を以下の三種類に分類して定義し、以下本明細書中において、置換位置が異なるフタロシアニン誘導体を説明する場合、

(1) β -位置換型、(2) α -位置換型、(3) α 、 β -一位混合置換型として記載する。

【0026】

(1) β -位置換型：(2位、3位、6位、7位、10位、11位、14位、15位のいずれか一箇所以上に置換基を有するフタロシアニン化合物)

(2) α -位置換型：(1位、4位、5位、8位、9位、12位、13位、16位のいずれか一箇所以上に置換基を有するフタロシアニン化合物)

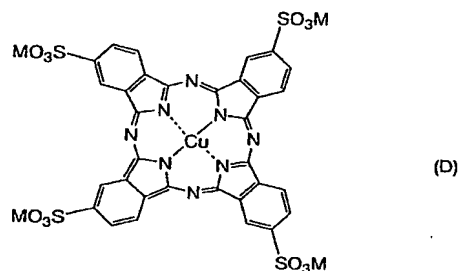
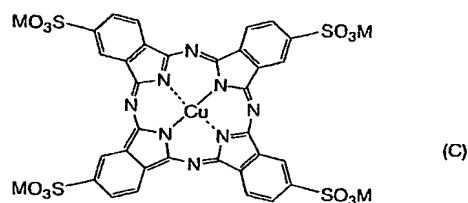
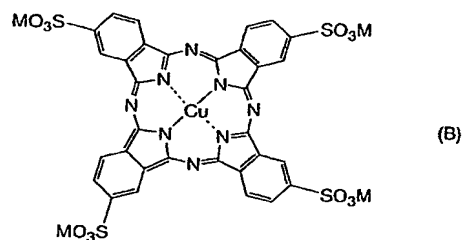
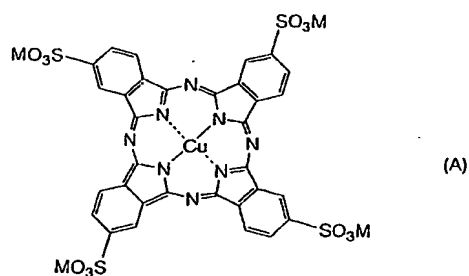
(3) α 、 β -一位混合置換型：(1～16位の任意の位置に置換基を有するフタロシアニン化合物)

【0027】

前記式(2)のa、b、c、dが1で表される化合物又はその塩は、スルホン基の置換位置が異なる4種類の異性体〔式(A)～(D)〕で表される化合物又はその塩の混合物である。

【0028】

【化6】



【0029】

前記式(2)で表わされる化合物又はその塩は、特許文献8の(0010)～(0011)、(0029)～(0030)に記載の方法に準じ、例えば4-スルホフタル酸又は4-スルホフタル酸と(無水)フタル酸、尿素、触媒及び銅化合物の存在下、加熱反応することにより得られる。4-スルホフタル酸と(無水)フタル酸の反応のモル比を変えることによりスルホン基の数、つまりa～dの数を調整することが可能である。反応温度は通常常圧で150～290℃、好ましくは170～270℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常1～8

時間である。

【 0 0 3 0 】

本発明の、前記式 (1) で表わされる色素の混合物は、例えば前記式 (2) の化合物又はその塩を原料にクロロスルホン酸等で一部のスルホン基をクロロスルホン基に置換し、次に必要に応じて塩素化剤を添加し、更にクロロスルホン基に置換させる。

【 0 0 3 1 】

上記反応にて用いる塩素化剤としては、例えば塩化チオニル、オキシ塩化リン、五塩化リン、クロロスルホン酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

次いでこうして得られた銅フタロシアニンクロロスルホン化物にアミノ化剤を反応させ、前記式 (1) で表される色素の混合物を得る。反応させるアミノ化剤の量は原料とのモル比で通常、理論値の 1.5 倍以上であるが、好ましくは 2.0 倍以上、より好ましくは 2.5 倍以上である。反応に用いるアミノ化剤としては例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩、好ましくは無機酸のアンモニウム塩、尿素、アンモニア水、アンモニアガス等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

例えば、前記式 (2) の化合物又はその塩をクロロスルホン酸中でスルホン基をクロロスルホン基に置換する際、クロロスルホン酸の使用量は前記式 (2) の化合物又はその塩に対し質量比で通常 3 ~ 20 倍量、好ましくは 5 ~ 10 倍量である。反応温度は通常 60 ~ 140℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常 30 分 ~ 10 時間、好ましくは 1 ~ 6 時間である。反応終了後、反応液を氷水中にあげ、濾過することにより前記式 (2) の化合物又はその塩のクロロスルホン化物のウェットケーキが得られる。このようにして得られた前記式 (2) のクロロスルホン化物は、置換基の位置は β -位であるが、クロロスルホン基の置換数は 1 ~ 4 個であるためクロロスルホン化されて得られる化合物は異性体を含む色素混合物として存在する。

【0034】

塩素化剤を併用するには、例えば、前記式(2)の化合物又はその塩をクロロスルホン酸中でスルホン基をクロロスルホン基に置換する。クロロスルホン酸の使用量は前記式(2)の化合物又はその塩に対し質量比で通常3~20倍量、好ましくは5~10倍量である。反応温度は通常60~140℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常30分~10時間、好ましくは1~6時間である。その後、更にクロロスルホン化度を進めるために、塩素化剤を添加する。塩素化剤の使用量は前記式(2)の化合物又はその塩に対しモル比で通常1~100倍量、好ましくは3~80倍量である。反応温度は通常60~140℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常30分~10時間、好ましくは1~6時間である。反応終了後、反応液を氷水中にあげ、濾過することにより前記式(2)の化合物又はその塩のクロロスルホン化物のウェットケーキが得られる。このようにして得られた前記式(2)のクロロスルホン化物は、置換基の位置はβ-位であるが、クロロスルホン基の置換数は1~4個であるためクロロスルホン化されて得られる化合物は異性体を含む色素混合物として存在する。

前記式(1)の化合物を合成する際、クロロスルホン基に置換する反応等で、前記式(1)の色素混合物中に一部フタロシアニン環にクロロ基が導入された不純物が生成され、本発明の色素混合物に混入してくるが、このような不純物は、本発明の効果を損得る上で支障とはならない。

【0035】

また、前記条件を備えた前記式(1)で表される色素の混合物は、中に一部、L(2価の連結基)を介してCuPc(銅フタロシアニン環)が2量体(例えば、CuPc-L-CuPc)または3量体を形成した不純物が生成し、反応生成物中に混入されてもよく、そのとき複数個存在するLは、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0036】

Lで表される2価の連結基は、-SO₂- (スルホニル基)、-SO₂-NH-SO₂-などが挙げられ、これらが組み合わせて形成される基であってもよい。

【0037】

こうして得られた本発明の色素混合物は酸析又は塩析後、濾過等により分離することが出来る。塩析は例えば酸性～アルカリ性、好ましくは $\text{pH } 4 \sim 11$ 程度の範囲で塩析を行うことが好ましい。塩析の際の温度は特に限定されないが、通常 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 70^\circ\text{C}$ に加熱後、食塩等を加えて塩析するのが好ましい。

【0038】

上記の方法で合成される本発明の色素混合物は、前記式 (1) で表わされ、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} は各々独立して無置換スルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$)、スルホン基 ($-\text{SO}_3\text{M}$) 又は水素原子を表わし、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち、少なくとも 1 つは無置換スルファモイル基であり、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{16} は水素原子である β -置換型銅フタロシアニンの混合物である。

R_2 と R_3 、 R_6 と R_7 、 R_{10} と R_{11} 、 R_{14} と R_{15} の組み合わせにおいて、好ましくは、それぞれ一方が水素原子であり、もう一方が無置換スルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) 又はスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{M}$) であり、かつ R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち、少なくとも 1 つは無置換スルファモイル基である。前記式 (1) のスルホン基の SO_3M は、遊離酸の形あるいはその塩の形で得られる。遊離酸とするには、例えば酸析すればよい。また、塩にするには、塩析するか、塩析によって所望の塩が得られないときには、例えば遊離酸にしたものに所望の有機又は無機の塩基を添加する通常の塩交換法を利用すればよい。

【0039】

前記式 (1)、(2) の色素の混合物において、 M はプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。 M のアルカリ金属イオンにおけるアルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属イオンにおけるアルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。有機アミンとして、アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン等の炭素数 1～4 の低級アルキルアミンが挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールア

ミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のモノ、ジ又はトリ（炭素数1～4の低級アルカノール）アミンが挙げられる。好ましいMとしては、例えばプロトン、アンモニウムイオンやナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン好ましくはモノ、ジ又はトリ（炭素数1～4の低級アルカノール）アミンのオニウムイオン等が挙げられる。しかしイオンの形は上記に述べたものに限定されるものではない。

【0040】

本発明のシアンインクは、上記の方法にて製造された前記式（1）の色素の混合物を含み、水を媒体として調製されるが、このインクをインクジェット記録用インクとして使用する場合、色素混合物に含まれる $C1^-$ 及び SO_4^{2-} 等の陰イオンの含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は、色素混合物中で $C1^-$ 及び SO_4^{2-} の総含量として5質量%以下、好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であり、インク中に1質量%以下である。 $C1^-$ 及び SO_4^{2-} の少ない本発明の色素混合物を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素混合物の乾燥品あるいはウェットケーキをアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法で脱塩処理すればよい。用いるアルコールは、炭素数1～4の低級アルコール好ましくは炭素数1～3のアルコール、更に好ましくはメタノール、エタノール又は2-プロパノールである。また、アルコールでの脱塩処理の際に、使用するアルコールの沸点近くまで加熱後、冷却して脱塩する方法も採用しうる。 $C1^-$ 及び SO_4^{2-} の含有量は例えばイオンクロマトグラフ法で測定される。

【0041】

本発明のシアンインクをインクジェット記録用インクとして使用する場合、色素混合物に含まれる亜鉛、鉄等の重金属（イオン）、カルシウム、シリカ等の金属（陽イオン）等の含有量が少ないものを用いるのが好ましい（本発明で使用される色素混合物は色素中に銅が含有されている為銅は除く）。その含有量の目安は

例えば、色素混合物の精製乾燥品中に、亜鉛、鉄等の重金属（イオン）、カルシウム、シリカ等の金属（陽イオン）について各々 500 ppm 以下程度である。重金属（イオン）及び金属（陽イオン）の含有量はイオンクロマトグラフ法、原子吸光法又は ICP（Inductively Coupled Plasma）発光分析法にて測定される。

【0042】

本発明のインク中に前記式（1）の色素の混合物は、0.1～8 質量%、好ましくは 0.3～6 質量% 含有される。低い濃度のインクには本発明の色素混合物は 0.1～2.5 質量% 含有される。

【0043】

本発明のインクは水を媒体として調製される。本発明のインク中に、上記のようにして得られた前記条件を備えた前記式（1）の化合物又はその塩の混合物は、0.3～6 質量% 含有される。本発明のインクにはさらに必要に応じて、水溶性有機溶剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。水溶性有機溶剤は、染料溶解剤、乾燥防止剤（湿潤剤）、粘度調整剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、消泡剤等として使用される。その他インク調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH 調整剤、キレート試薬、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、褪色防止剤、乳化安定剤、表面張力調整剤、消泡剤、分散剤、分散安定剤、等の公知の添加剤が挙げられる。水溶性有機溶剤の含有量は 0～60 質量% 好ましくは 10～50 質量% 用い、インク調製剤は 0～20 質量% 好ましくは 0～15 質量% 用いるのが良い。

【0044】

本発明で使用しうる水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等の C1～C4 アルカノール、N,N-ジメチルホルムアミドまたは N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オンまたは 1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の複素環式ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-

4-オン等のケトンまたはケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、エチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロピレングリコール、1, 2-または1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の(C2~C6)アルキレン単位を有するモノマー、オリゴマーまたはポリアルキレングリコールまたはチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの(C1~C4)アルキルエーテル、γ-ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等があげられる。

【0045】

本発明のインクにおいて、水溶性有機溶剤として好ましいものは、イソプロパノール、グリセリン、モノ、ジまたはトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンであり、より好ましくはイソプロパノール、グリセリン、ジエチレングリコール、2-ピロリドンである。これらの水溶性有機溶剤は、単独もしくは混合して用いられる。

【0046】

防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンツチアゾール系、ニトチリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオシキド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオシキド系化合物としては、例えば2-ピリジンチオール-

1-オキサイドナトリウムが挙げられ、無機塩系化合物としては、例えば無水酢酸ソーダが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤としてソルビン酸ソーダ安息香酸ナトリウム、等（例えば、アベシア社製プロクセルGXL（S）、プロクセルXL-2（S）等）があげられる。

【0047】

pH調整剤は、インクの保存安定性を向上させる目的で、インクのpHを6.0～11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

【0048】

キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。

【0049】

紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物、又はベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0050】

粘度調整剤としては、水溶性有機溶剤の他に、水溶性高分子化合物があげられ、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。

【0051】

染料溶解剤としては、例えば尿素、 ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート等があげられる。

【0052】

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

【0053】

表面張力調整剤としては、界面活性剤があげられ、例えばアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などがあげられる。アニオン界面活性剤としてはアルキルスリホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸およびその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリルスルホン塩酸、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルシルスルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤としては2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体などがある。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキ

シエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアリルキルアルキルエーテル等のエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどのアセチレングリコール系（例えば、日信化学社製サーフィノール104、82、465、オルフィンSTG等）、等が挙げられる。これらのインク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。なお、本発明のインクの表面張力は通常25~70 mN/m、より好ましくは25~60 mN/mである。また本発明のインクの粘度は30 mPa・s以下が好ましい。更に20 mPa・s以下に調整することがより好ましい。

【0054】

消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物が必要に応じて用いられる。

【0055】

本発明のインクを製造方法するにあたり、各薬剤を溶解させる順序には特に制限はない。インクを調製するにあたり、用いる水はイオン交換水または蒸留水など不純物が少ない物が好ましい。さらに、必要に応じメンブランフィルターなどを用いて精密濾過を行って夾雑物を除いてもよく、インクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合は精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過を行うフィルターの孔径は通常1ミクロン~0.1ミクロン、好ましくは、0.8ミクロン~0.2ミクロンである。

【0056】

本発明のインクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタインク、イエローイ

ンク、ブラックインクとのインクセットとしても使用される。更にはより高精細な画像を形成する為に、ライトマゼンタインク、ブルーインク、グリーンインク、オレンジインク、ダークイエローインク、グレーインク等と併用したインクセットとしても使用される。

【0057】

適用できるイエローインクの色素としては、公知公用のものを使用することが出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0058】

適用できるマゼンタインクの色素としては、公知公用のものを使用することが出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0059】

前記の各色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそ

れらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できるブラック色素としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0060】

本発明のインクは、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンプング、または記録法、特にインクジェット印捺法における使用に適する。

【0061】

本発明のインクジェット記録方法は、前記の方法で作製されたインクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、光沢紙、光沢フィルム、電子写真共用紙、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、ガラス、金属、陶磁器、皮革等に画像を形成する。

【0062】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマー微粒子分散物（ポリマーラテックスともいう）を併用してもよい。ポリマーラテックスを被記録材に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も被記録材中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。

【0063】

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる被記録材（特に記録紙及び記録フィルム）について説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μm 、坪量は10～250 g/m^2 が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール

等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体として、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0064】

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有されていてもよい。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0065】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、イ

ンク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0066】

インク受容層中に添加する媒染剤は、例えばポリマー媒染剤が用いられる。

【0067】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0068】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダートアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で硫酸亜鉛が好適である。

【0069】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0070】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添

加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【 0 0 7 3 】

これら記録紙及び記録フィルムは、一般的にインクジェット専用紙、光沢紙又は

光沢フィルムと呼ばれており、例えばピクトリコ（旭硝子（株）製）、カラーB Jペーパー、高品位専用紙、カラーB Jフォトフィルムシート、スーパーフォトペーパー、プロフェッショナルフォトペーパー（いずれもキャノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ（株）製）、PM写真用紙、スーパーファイン専用光沢フィルム（いずれもエプソン（株）製）、ピクタファイン（日立マクセル（株）製）等として市販されている。特に、本発明のインクを用いたインクジェット記録方法においては、被記録材として支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する記録紙及び記録フィルムに特に有効に機能する。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

【0074】

本発明のインクを用いた着色体は、前記の方法で作製されたインクをインクジェットプリンタにて印刷し、着色されたものである。

【0075】

本発明のインクジェット記録方法で、被記録材に記録するには、例えば上記のインクを含有する容器をインクジェットプリンタの所定位置にセットし、通常の方法で、被記録材に記録すればよい。インクジェットプリンタとしては、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンタや加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット（登録商標）方式のプリンタ等があげられる。

【0076】

本発明によるインクは貯蔵中に沈澱、分離することがない。また、本発明によるインクをインクジェット印捺において使用した場合、噴射器（インクヘッド）を閉塞することもない。本発明によるインクは連続式インクジェットプリンタによる比較的長い時間一定の再循環下またはオンデマンド式インクジェットプリンタによる断続的な使用においても、物理的性質の変化を起こさない。

【0077】

本発明のインクは、鮮明なシアン色であり、特に耐オゾン性に優れ、かつ耐光性、耐水性においても優れた記録物を得ることができる。濃淡のシアンインクのセットとして用いることによって、さらに耐オゾン性及び耐光性、耐水性に優れた他のイエロー、マゼンタ、その他必要に応じて、グリーン、レッド、オレンジ

、ブルーなどのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができ、耐オゾン性に優れ、かつ耐光性、耐水性においても優れた記録物を得ることができる。

【0078】

【実施例】

以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。

【0079】

実施例 1

(1) 特許文献 8 に記載された実施例 1 に従い、次のようにして前記式 (2) の a、b、c、d が 1 である化合物を得た。
冷却管の付いた四つ口フラスコに、スルホラン 40 部加え、180℃まで 1 時間で昇温し、そこに 4-スルホフタル酸 40 部、塩化アンモニウム 4.5 部、尿素 55 部、モリブデン酸アンモニウム 0.5 部、塩化銅 (II) 6 部を加え、同温度で 6 時間攪拌した。反応液を 40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、400 部のメタノールで洗浄した。続いて得られたウェットケーキに 300 部の水を加え、48%苛性水溶液で pH 10 に調整し、80℃で 1 時間攪拌する。そして攪拌しながら 35%の塩酸水溶液を加え pH を 3 にし、そこに食塩 80 部を徐々に添加する。析出した結晶を濾取し 20%食塩水 150 部で洗浄してウェットケーキ 90 部を得た。続いてメタノールを 210 部加え 1 時間攪拌し、析出した結晶を濾別し、70%メタノール水溶液 300 部で洗浄後乾燥して、M がナトリウム塩である前記式 (2) の a、b、c、d が 1 である化合物 22.9 部を青色結晶としてを得た。 λ_{\max} : 629 nm (水溶液中)。

(2) クロロスルホン酸 69.1 部中に攪拌しながら 70℃以下で、(1) で得られた化合物 9.84 部を徐々に仕込み、120℃にて 4 時間反応を行った。反応後、冷却し得られた反応液を氷水 300 部中に注加し残存するクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、氷水 67 部で洗浄し、ウェットケーキ 37.2 部を得た。

(3) 氷水 130 部中に、(2) で得られたウェットケーキ 37.2 部 (0.0

1 モル分) を添加し、5℃以下で30分撹拌した。0～5℃を保持したままで、アンモニア水でpH10～10.5に調整した。1時間このままの条件で反応し、さらにpH9.5～10.0を保持しながら、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応混合液360部を得た。この反応混合物を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩72部を徐々に加えた。30分撹拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ40.2部を得た。

(4) メタノール200部中に撹拌しながら、(3)のウェットケーキを40.2部を添加し1時間撹拌した。結晶を濾別しメタノール50部で洗浄し、ウェットケーキを得た。再度ウェットケーキをメタノール150部に添加し、得られたウェットケーキ(18.5部)を乾燥し、色素混合物9.3部を得た。この色素混合物は、Cl⁻:0.1%以下、SO₄²⁻:0.1%以下、Fe:100ppm以下、Zn:100ppm以下、Ca:200ppm以下であった。

【0080】

実施例2

実施例1と同様にしてクロロスルホン酸の使用量46.0部中でクロロ化を行い、ウェットケーキ36.0部を得た。これをアンモニア水で実施例1と同様に反応、精製を行い、乾燥物(色素混合物)9.1部を得た。この色素混合物は、Cl⁻:0.1%以下、SO₄²⁻:0.1%以下、Fe:100ppm以下、Zn:100ppm以下、Ca:200ppm以下であった。

【0081】

実施例3

実施例1と同様にしてクロロスルホン酸の使用量34.6部中でクロロ化を行い、ウェットケーキ36.6部を得た。これをアンモニア水で実施例1と同様に反応、精製を行い、乾燥物(色素混合物)8.8部を得た。この色素混合物は、Cl⁻:0.1%以下、SO₄²⁻:0.1%以下、Fe:100ppm以下、Zn:100ppm以下、Ca:200ppm以下であった。

【0082】

実施例4

(1) クロロスルホン酸46.0部中に撹拌しながら70℃以下で、実施例1の

(1) で得られた化合物 9.84 部を徐々に仕込み、120℃にて4時間反応を行った。反応液を80℃まで冷却した後、塩化チオニル 9.52 部を徐々に滴下し、同温で2時間反応を行なった。得られた反応液を氷水 200 部中に注加し残存するクロロスルホン酸、及び塩化チオニルを分解させた。液中の亜硫酸を過酸化水素水で排除した後、析出している結晶を濾過し、氷水 67 部で洗浄し、ウェットケーキ 35.0 部を得た。

(2) 実施例 1 の (3) と同様にしてこれをアンモニア水で反応し、同じく同様な精製を行い、乾燥物 (色素混合物) 10.4 部を得た。この色素混合物は、 Cl^- : 0.1% 以下、 SO_4^{2-} : 0.1% 以下、 Fe : 100 ppm 以下、 Zn : 100 ppm 以下、 Ca : 200 ppm 以下であった。

【0083】

実施例 5 (インク評価)

(A) インクの調製

下記表 1 に記載の各成分を混合溶解し、0.45 μm のメンブランフィルター (アドバンテック社製) で濾過する事により本発明のインクを得た。尚、水はイオン交換水を使用した。又、インクの pH が $\text{pH}=8\sim 10$ 、総量が 100 部になるように水、苛性ソーダ (pH 調整剤) を加えた。インクは実施例 1 の色素混合物を用いたインクを C-1 とし、実施例 2~4 も各々の番号に対応させ C-2~C-4 とした。

【0084】

表 1

上記実施例 1~4 で得られた各色素混合物	0.9 部
水+苛性ソーダ	80.0 部
グリセリン	5.0 部
尿素	5.0 部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0 部
I P A	3.0 部
ブチルカルビトール	2.0 部
サーフィノール 104 PG 50 (界面活性剤) (日信化学社製)	0.1 部

計

100.0部

【0085】

比較例として、Direct Blue 199として使用されているインクジェット記録用色素、製品名: Project Cyan 1 (アベシア社製: 比較例1) 及び、特許文献8の実施例1に記載の方法にて合成及び精製した色素混合物 (比較例2) を、印刷時、C-1～-4インクと同じ印刷濃度になるように同様の方法で調製した。比較例1の製品を用いたインクはC-A、比較例2の色素混合物を用いたインクはC-Bとした。

【0086】

(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ (商品名 キヤノン社製 BJ-S630) を用いて、専用紙 (キヤノン社製高品位専用紙 HR-101)、光沢紙 (キヤノン社製プロフェッショナルフォトペーパー PR-101) の2種にインクジェット記録を行った。

【0087】

(C) 記録画像の評価

1. 色相評価

記録画像の色相は、記録紙を測色システム (GRETAG SPM50: GRETAG社製) を用いて測色し、印刷物の L^* が50～90の範囲にあるときの a^* 、 b^* 値を測色した。評価は好ましい a^* 値を-50～-10、 b^* 値を-50～-10と定義し、3段階で行なった。

○: a^* 、 b^* 値共に好ましい領域内に存在

△: a^* 、 b^* 値片方のみ好ましい領域内に存在

×: a^* 、 b^* 値共に好ましい領域外に存在

【0088】

2. 耐光性試験

記録画像の試験片を、キセノンウェザーメーター (ATLAS社製 型式Ci4000) を用い、0.36W/平方メートル照度で、槽内温度24℃、湿度60%RHの条件にて50時間照射した。試験後、反射濃度 (D値) が0.70～0

． 85 の範囲で、試験前後の反射濃度を測色システムを用いて測色した。測定後、色素残存率を（試験後の反射濃度／試験前の反射濃度）×100（％）で計算して求め、3段階で評価した。

- ：残存率 70％以上
- △：残存率 50～70％
- ×：残存率 50％未満

【0089】

3．耐オゾン性試験

記録画像の試験片を、オゾンウェザーメーター（スガ試験機社製 型式OMS－H）を用い、オゾン濃度 12 ppm、槽内温度 24℃、湿度 60％RHで3時間放置した。試験後、反射濃度（D値）が0.70～0.85の範囲で、試験前後の反射濃度を測色システムを用いて測色した。測定後、色素残存率を（試験後の反射濃度／試験前の反射濃度）×100（％）で計算して求め、3段階で評価した。

- ：残存率 70％以上
- △：残存率 40～70％
- ×：残存率 40％未満

【0090】

4．耐湿性試験

記録画像の試験片を、恒温恒湿器（応用技研産業社製）を用いて、槽内温度 50℃、湿度 90％RHで3日間放置した。試験後、試験片のにじみを目視にて3段階で評価した。

- ：にじみが認められない
- △：わずかににじみが認められる
- ×：大きくにじみが認められる

【0091】

実施例 1～4 で得られた色素混合物を使用したインク（C－1～C－4）の記録画像の色相評価、耐光性試験結果、耐オゾン性試験結果及び耐湿性試験結果をそれぞれ表 2（専用紙）及び表 3（光沢紙）に表わす。

【0092】

表 2

インク評価結果：専用紙

インク番号	色相	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
C-1	○	○	○	○
C-2	○	○	○	○
C-3	○	○	○	○
C-4	○	○	○	○
C-A	○	○	×	○
C-B	○	○	×	○

【0093】

表 3

インク評価結果：光沢紙

インク番号	色相	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
C-1	○	○	○	○
C-2	○	○	○	○
C-3	○	○	○	○
C-4	○	○	○	○
C-A	○	○	×	○
C-B	○	○	×	○

【0094】

表 2 及び 3 から明らかなように、本発明の色素混合物を用いたシアンインクは色相に優れ、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性に優れるものである。特に耐オゾン性に優れることは明らかである。

【0095】

実施例 2（インクセット）

淡色シアン及び濃色シアンの 2 種類の濃度が設定されたシアンインクセットを有するインクジェットプリンタ（商品名 キヤノン社製 BJ-F 850）に、淡色シアンインクとして C-1 を、濃色シアンインクとしてキヤノン社純正シア

ンインクを装着して、専用紙（キャノン社製高品位専用紙 HR-101）、光沢紙（キャノン社製プロフェッショナルフォトペーパー PR-101）の2種にインクジェット記録を行った。印刷結果は、ドット抜けなどが生じず、またフルカラー画像印刷としても満足のいく、鮮明な印刷物が得られた。この結果、本発明のインクは、淡色シアン及び濃色シアンの2種類の濃度が設定されたシアンインクセットを有するインクジェットプリンタにも使用できることが確認された。

【0096】

【発明の効果】

本発明の色素混合物を用いたインクは、シアンインクとして良好な色相を有し、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性に優れたインクである。また、長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。更に、他のマゼンタインク及びイエローインクと共に用いることで、広い可視領域の色調を色だしすることができる。また本発明の色素混合物は、特別困難な方法を用いることなく安価に製造することができる。従って、本発明の色素混合物を用いたシアンインクはインクジェット記録用のインクとして極めて有用である。

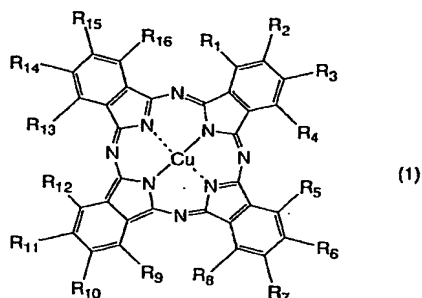
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シアンインクとして良好な色相を有し、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性に優れたインクジェット記録に適した色素混合物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)で表される色素混合物

【化1】



〔式中、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} は各々独立して無置換スルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$)、スルホン基 ($-\text{SO}_3\text{M}$) 又は水素原子を表わす。但し、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} のうち少なくとも1つは無置換スルファモイル基である。又、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{16} は水素原子を、 M はプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンをそれぞれ示す。〕

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 0 0 7 2
受付番号	5 0 3 0 0 4 7 0 1 7 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月24日
-------	-------------

次頁無

出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 4 3 6 5

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 0 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名

日本化薬株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.